ÜBER DAS
THIOMETHYLPYRAZOL
UND DESSEN HOMOLOGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION,

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ALBERT BESSON

AUS ENGOLLON (SCHWEIZ).

ACAD
LUGDUNI
BIBL

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1903.

Referent: Herr Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

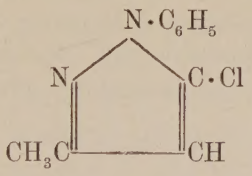
gewidmet vom

Verfasser.

Einleitung.

Im Jahre 1883 veröffentlichte Knorr[1] eine Synthese zur Darstellung eines 1-Phenyl-, 3-Methyl-, 5-Pyrazolons, durch Kondensation von Phenylhydrazin mit Acetessigester.

Michaelis und Pasternack,[2] welche im Anschlusse an die Untersuchungen von Michaelis und Römer[3] die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Pyrazolon untersuchten, stellten fest, dass sich bei diesem Prozesse ein 5-Chlorpyrazol bildet von der Zusammensetzung:



Dieses Chlorpyrazol addiert leicht Jodmethyl, wie Michaelis und Pasternack[4] gezeigt haben; behandelt man das Additionsprodukt in wässriger Lösung mit Chlorsilber, so entsteht ein Chlormethylat, das identisch ist mit dem zuerst von Michaelis und Römer[5] und dann

[1] Ann. 238, 148.
[2] Ber. XXXII. 2398.
[3] Ber. XXXI. 2907.
[4] Ber. XXXII. 2408.
[5] Ber. XXXI. 3193.

von Michaelis und Pasternack[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin erhaltenen Chlorprodukt, welches von ihnen Antipyrinchlorid genannt wurde. Als Nebenprodukt entsteht hierbei das bereits oben erwähnte Chlorpyrazol, das man sich aus dem Antipyrinchlorid infolge Chlormethylabspaltung entstanden denken kann.

Weiterhin zeigten Michaelis und Pasternack,[2] dass man aus diesem Chlor-, bezw. Jodmethylat leicht wieder Antipyrin zurückgewinnen kann, indem man eine wässrige Lösung derselben mit 10 %iger Natronlauge behandelt. Dieses Verhalten gab Veranlassung zu den von Michaelis und Bindewald[3] angestellten Versuchen, welche darauf beruhten, die 2 Halogenatome nicht durch Sauerstoff, sondern durch Schwefel zu ersetzen. In der Tat gelang es auch, ohne grosse Schwierigkeiten, mit Hilfe von Kaliumsulfhydrat ein Thio-antipyrin oder, wie Michaelis und Bindewald es kürzer benannten, ein Thiopyrin darzustellen, und zwar wirken 2 Moleküle Kaliumsulfhydrat auf 1 Molekül Jod- oder Chlormethylat so ein, dass sich nebenbei 2 Moleküle Halogenkalium und 1 Molekül Schwefelwasserstoff abscheiden, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

$$C_{11}H_{11}N_2Cl_2 + 2KSH =$$
$$C_{11}H_{12}N_2S + 2KCl + H_2S.$$

Der Prozess erfolgte in einer Lösung von absolutem Alkohol, um möglichst zu vermeiden, dass, infolge der bei der Reaktion entstehenden Wärme, sich das Kaliumsulfhydrat mit etwa vorhandenem Wasser zu Kaliumhydroxyd umzusetzen und so als Nebenprodukt Antipyrin zu bilden vermöge.

---

[1] Ber. XXXII. 2398.
[2] Ber. XXXII. 2406.
[3] Ber. XXXIII. 2873.

An dieses Thiopyrin nun lagerten Michaelis und Bindewald Jodmethyl und Herr Professor Michaelis stellte fest, dass bei der Destillation dieses Jodmethylates im Vakuum ein Öl entsteht, welches isomer ist mit dem Thiopyrin und daher Pseudothiopyrin genannt wurde, und zwar mit Rücksicht auf die am Schwefel gebundene charakteristische Gruppe, Methylpseudothiopyrin. Dasselbe Verhalten zeigten Versuche, welche Moeller, sowie Kaute mit substituierten Thiopyrinen anstellten.

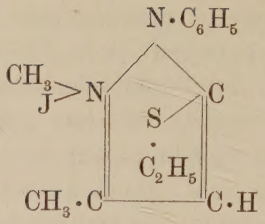
Der Vorgang ist kurz folgender: Lagert man an das Thiopyrin Jodmethyl an, so vereinigt sich das Jod mit dem Stickstoff und die Methylgruppe mit dem Schwefel. Bei der Destillation spaltet sich dann das Jodmethyl, das jetzt am Stickstoff gebunden ist, ab und es entsteht so das Thiomethylpyrazol. Die gleiche Umlagerung erfolgt auch, wie Moeller nachgewiesen hat, bei der Destillation des Thiopyrins für sich, indem die am Stickstoff gebundene Methylgruppe an den Schwefel tritt.

Dieses Thiomethylpyrazol nun liegt den von mir angestellten Untersuchungen zu Grunde.

In erster Linie jedoch versuchte ich, wie auch Bindewald getan hat, aber wegen geringer Ausbeute ohne genügenden Erfolg, eine Darstellungsweise des Thiopyrins zu finden, welche es ermöglichen sollte, die Anwendung von absolutem Alkohol zu umgehen, und es gelang mir in der Tat, eine Methode zu finden, bei deren richtiger Befolgung ich stets eine quantitative Ausbeute zu verzeichnen hatte. Dieses Verfahren werde ich zu Anfang des experimentellen Teiles näher beschreiben.

An dieses Thiopyrin nun lagerte ich verschiedene Jodalkyle an und prüfte das Verhalten der jeweiligen Additionsprodukte bei der Destillation im Vakuum, sowie unter gewöhnlichem Druck.

So fand ich, dass bei der Destillation des Jodäthylates des Thiopyrins, welches die Zusammensetzung



hat, zweierlei Prozesse sich abspielen. Analog dem bei der Darstellung des Thiomethylpyrazols erfolgten Vorgange ist anzunehmen, dass das an den Stickstoff gebundene Jodmethyl sich als solches abspaltet und so ein Thioäthylpyrazol entsteht; es hat sich aber bei der fraktionierten Destillation des Abspaltungsproduktes herausgestellt, dass zwar in der Tat zum grössten Teile Jodmethyl, in geringer Menge aber auch Jodäthyl abgespalten wird. Dies ist nun, nach der von Moeller festgestellten Tatsache der direkten Umlagerung des Thiopyrins, leicht zu erklären. Infolge der zur Abspaltung nötigen Wärmezufuhr ist es gut denkbar, dass sich ein Teil des Jodäthylates rückwärts in seine Komponenten trennt und das so freigewordene Thiopyrin sich nach der oben angeführten Beobachtung in den Methylpseudokörper umlagert. Man erhält so folglich ein Gemisch der Äthyl- und Methylverbindung, wobei jedoch erstere in überwiegender Menge vorhanden ist. Auch nimmt diese Rückwärtsspaltung und nachfolgende Umlagerung schon bei dem in der Reihe nächstfolgenden Gliede, der Propylverbindung, ab, indem hier, wie auch beim nächsthöheren Gliede, dem Butylkörper, nur noch ganz geringe Spuren des jeweiligen Anlagerungsalkyls rückwärts abgespalten werden. Es ist jedoch zu bemerken, dass bei der Destillation dieser Körper unter gewöhnlichem Drucke mehr die Gefahr vorliegt, dass sich Thiopyrin und daraus sein Pseudokörper bildet, als bei der Destillation im Vakuum. Am sichersten kann man entscheiden, ob ein Gemisch

der Pseudoverbindungen vorliegt, wenn man an diese Jodmethyl anlagert, wobei die vom Thiopyrin erhaltenen Jodäthylate, bezw. Jodisopropylate oder Jodisobutylate wieder entstehen müssen. Bei einer solchen Anlagerung an das Äthylpseudothiopyrin gelang es z. B. nicht, einen bei 158° C. schmelzenden Körper zu erhalten, was dem Schmelzpunkt des Jodäthylates vom Thiopyrin entsprechen würde, sondern der entstehende Körper schmolz, trotz öfteren Umkrystallisierens, erst 13 Grade höher. Der Versuch, ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Jodmethylat und Jodäthylat des Thiopyrins aus Wasser umzukrystallisieren, zeigte einen von dem oben gefundenen nur wenig verschiedenen Schmelzpunkt, nämlich 169 bis 170° C. zu 171° C. Bei den Propyl- und Butylverbindungen gelang es aber schliesslich, übereinstimmende Schmelzpunkte zu erhalten. Da alle vier Pseudokörper Öle sind und ihre Siedepunkte nur um wenige Grade von einander differieren, so ist eine Trennung der Gemische ausgeschlossen; das Methylpseudothiopyrin z. B. siedet bei 306—307° C., das Äthylpseudothiopyrin bei 308—309° C., die zwei darauf folgenden Verbindungen bei 309—310° C., bezw. bei 313—314° C. Auch das chemische Verhalten dieser Körper ist genau dasselbe, so dass man auch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangt. Da man indessen selbst aus den Gemischen nahezu reine Derivate erhalten kann, so ist eine solche Trennung, ausser bei der Darstellung des Jodmethylates vom Äthylpseudothiopyrin, nicht von praktischer Wichtigkeit.

Diese Pseudothiopyrine zeigen die Eigenschaft einer schwachen Base; sie sind unlöslich in Wasser, in konzentrierten oder nur mässig verdünnten Säuren dagegen löslich und werden aus diesen Lösungen durch Wasser ölig abgeschieden. Verdunstet man die sauren Lösungen, so erhält man die Salze meist in schönen Krystallen, während man die Salze des Thiopyrins nur schwer krystallinisch erhält. Auch in anderer Richtung unter-

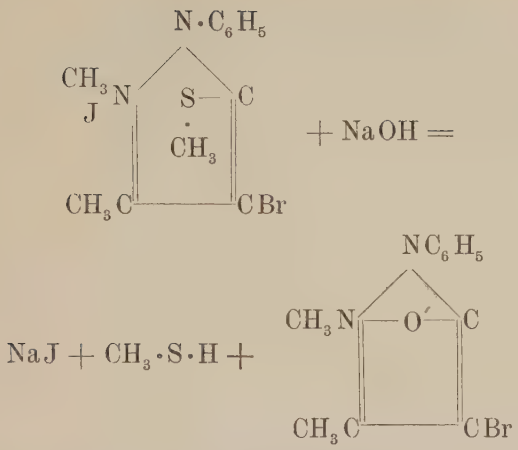
scheidet sich das Isothiopyrin von dem Thiopyrin charakteristisch. So lässt sich z. B. ein Pseudokörper in Chloroformlösung direkt bromieren, so dass das Brom an das Kohlenstoffatom der 4-Stellung tritt; mit HNO_3 entsteht eine 4-Nitroverbindung. Das Thiopyrin dagegen bildet mit Brom ein leicht zersetzbares Additionsprodukt oder wird in wässriger Lösung oxydiert und lässt sich nicht nitrieren.

Löst man das Pseudothiopyrin in Eisessig und bringt zu dieser Lösung Kaliumpermanganat im Überschuss, so erhält man auf diesem Wege ein Oxydationsprodukt, das im Molekül 2 an S gebundene O-atome enthält, während Kaliumpermanganat auf die schwefelsaure Lösung des Thiopyrins unter Bildung des bereits oben erwähnten Trioxydes einwirkt.

Die Anlagerung der Alkyljodide und des Benzylchlorides findet viel schwerer bei der Isoverbindung statt, wie beim Thiopyrin. So lagert sich Benzoylchlorid bereits in der Kälte an das Thiopyrin an, während man bei demselben Versuche mit dem Pseudokörper nur dessen salzsaures Salz erhält.

Durch Platinchlorid in salzsaurer Lösung tritt auch hier sofort Fällung ein; mit schwefliger Säure dagegen, dem charakterischen Reagens auf Thiopyrin, gibt das Pseudothiopyrin keinen gelben Niederschlag.

Dass der Konstitutionsformel des Pseudothiopyrins wirklich ein 5-Ring und zwar der Pyrazolring zu grunde liegt, dürfte aus der Tatsache hervorgehen, dass sich das Jodmethylat des 4-Brompseudothiopyrins beim Behandeln mit Natronlauge unter Merkaptanabspaltung in das von Knorr (s. o.) dargestellte 4-Bromantipyrin umsetzt, ein Vorgang, welcher durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



Durch Einwirkung von Natrium entsteht ein Reduktionsprodukt, das in saurer Lösung mit K_2CrO_4 versetzt, in ganz intensiver Weise die Pyrazolinreaktion zeigt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Thiopyrins.

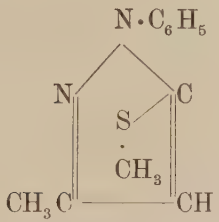
Löst man einen Überschuss von Kaliumsulfhydrat in Wasser, leitet, bevor man das Jodmethylat des Chlorpyrazols zugibt, einige Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff ein, um Spuren von Kaliumhydroxyd zu beseitigen, und bringt dann allmählich eine wässrige oder wässrig-alkoholische heisse oder kalte Lösung des Jodmethylates unter stetem Einleiten von Schwefelwasserstoff zu, so entsteht Thiopyrin, das sich aus konzentrierter Lösung beim Erkalten sofort, aus verdünnter Lösung erst nach entsprechendem Einengen der Lösung abscheidet. Das abfiltrierte Thiopyrin kann Spuren von anorganischen Salzen enthalten, welche man durch Umkrystallisieren des Thiopyrins aus wenig Wasser beseitigt; eventuell in Lösung gehaltenes Thiopyrin wird durch Ausschütteln dieser Lösung mit Chloroform gewonnen.

Bei dieser Art der Darstellung des Thiopyrins ist das Einleiten von Kohlensäuregas überflüssig; eine etwaige Befürchtung, es möchte als Nebenprodukt Antipyrin entstehen, erwies sich als grundlos; es konnte nicht eine Spur davon nachgewiesen werden. Die Ausbeute ist eine völlig quantitative. Durch diese Darstellungsmethode ist es möglich, in wenigen Stunden beliebig grosse Mengen von Thiopyrin zu erhalten.

Methylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Thiomethylpyrazol.

$C_{11}H_{12}N_2S.$



Destilliert man das von Michaelis und Bindewald dargestellte Jodmethylat des Thiopyrins im Vakuum, so spaltet sich das in der 2-Stellung am Stickstoff befindliche Jodmethyl als solches ab; es entweicht durch die Saugpumpe, während das Methylpseudothiopyrin überdestilliert und durch nochmalige Destillation gereinigt wird. Es ist zweckmässig, wie angegeben, diese Destillation im luftverdünnten Raume auszuführen, da bei der Destillation des Jodmethylates unter gewöhnlichem Druck immer eine teilweise Zersetzung eintritt. Das reine Methylpseudothiopyrin lässt sich jedoch auch unter gewöhnlichem Druck destillieren.

Die Siedepunkte des Methylpseudothiopyrins sind:

1. bei gewöhnlichem Druck . . 306—307 ° C.
2. „ 16 mm „ ca. 172 ° C.
3. „ 11 mm „ „ 165—166 ° C.

Bei längerem Stehen finden sich im Destillate öfters kleine Krystalle, welche nichts anderes sind, als unverändertes Jodmethylat des Thiopyrins, von welchem man das Öl durch blosses Abgiessen trennt oder durch Ausziehen mit Äther, in welchem das Jodmethylat unlöslich ist.

Das Methylpseudothiopyrin ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und, wie bereits oben erwähnt, in konzentrierter Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Salzsaures Salz des Methylpseudothiopyrins.

$C_{11}H_{12}NS \cdot HCl$.

Man erhält dasselbe durch Auflösen des Methylpseudothiopyrins in überschüssiger, verdünnter Salzsäure und teilweises Eindampfen des Gemisches auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt zuerst eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol erhält man derbe durchsichtige Krystalle, welche, im Exsikkator getrocknet, Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden. Ihr Schmelzpunkt liegt trocken bei 103° C.

Die Verbindung wird durch Wasser schon in der Kälte zersetzt in Methylpseudothiopyrin und Salzsäure; sie ist löslich in Alkohol, überschüssiger Salzsäure, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Äther.

Krystallwasserbestimmung.

0,7789 gr Substanz ergaben, während 48 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0550 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl + H_2O$:	
$H_2O = 6{,}97\,\%$.	7,06 %.

Chlorbestimmung.

0,1710 gr im Vakuumexsikkator getrockneter Substanz ergaben 0,1032 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl$:	
$Cl = 14{,}76\,\%$.	14,93 %.

Eine andere Bildungsweise des salzsauren Salzes ergab sich aus dem Versuche, ein Chlorbenzoylat des Methylpseudothiopyrins darzustellen.

Erhitzt man ein Gemisch von Methylpseudothiopyrin und überschüssigem Benzoylchlorid kurze Zeit bis zum

Sieden, lässt sodann erkalten und gibt Äther zu, so scheiden sich nach längerer Zeit, rascher beim Reiben mit einem Glasstabe, schöne, weisse nadelartige Krystalle ab, welche abfiltriert und mit Äther nachgewaschen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103° C., stimmt also, ebenso wie die Analyse, auf das salzsaure Salz des Methylpseudothiopyrins.

Chlorbestimmung.

0,1912 gr Substanz ergaben 0,1120 gr Chlorsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl$:	
$Cl = 14{,}76\,\%$.	$14{,}49\,\%$.

Salpetersaures Salz.

$C_{11}H_{12}N_2S \cdot HNO_3$.

Löst man Methylpseudothiopyrin in Alkohol und gibt verdünnte Salpetersäure im Überschuss zu, so bilden sich nach längerem Stehen schöne, weisse Krystalle, die jedoch an der Luft rasch braun werden und allmählich ganz zerfliessen. Zur Analyse trocknet man frisch dargestelltes, aus Alkohol umkrystallisiertes Salz auf dem Tonteller und mit Hilfe von Fliesspapier, und verwendet es möglichst bald. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 53—55° C. Das Salz ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und wird durch Wasser zersetzt.

Stickstoffbestimmung.

0,1644 gr Substanz ergaben bei 17° C. unter 756 mm Druck 21,50 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot HNO_3$:	
$N = 15{,}73\,\%$.	$15{,}20\,\%$.

Pikrinsaures Salz.

$C_{11}H_{12}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH.$

Dieses Salz erhält man, indem man eine alkoholische Lösung von Methylpseudothiopyrin und überschüssiger Pikrinsäure auf dem Wasserbade eindampft. Der ölige Rückstand erstarrt in der Kälte allmählich zu einer gelben Masse, welche, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, schöne gelbe Nadeln ergibt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 77—78° C. Sie sind löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und werden durch Wasser zersetzt.

Stickstoffbestimmung.

0,2278 gr Substanz ergaben bei 23,5° C. unter 744 mm Druck 34,00 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	
$N = 16{,}17\,\%$.	16,41 %.

Platindoppelsalz.

$(C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O.$

Bringt man zu einer alkoholischen Lösung von Methylpseudothiopyrin Platinchloridlösung im Überschuss tropfenweise hinzu, so scheidet sich das Platindoppelsalz als gelbes Pulver aus; dieses filtriert man ab, wäscht es mit verdünnter Salzsäure verschiedene Male nach und krystallisiert es aus salzsäurehaltigem Alkohol um. Man erhält so prächtige rote Krystalle, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten und bei 160° C. schmelzen; in heissem Wasser sind sie löslich, ebenso in Alkohol, verdünnter Salzsäure, Chloroform, unlöslich in Äther.

Krystallwasserbestimmung.

0,1529 gr Substanz ergaben, bei 105° C. getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0064 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	
$H_2O = 4{,}22\,\%$.	4,18 %.

Platinbestimmung.

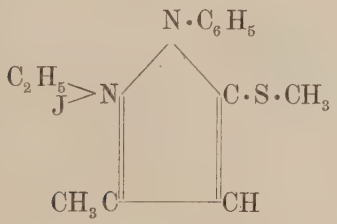
0,1465 gr des entwässerten Salzes ergaben 0,0348 gr Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$:	
$Pt = 23{,}74\,\%$.	$23{,}75\,\%$.

Ein schwefelsaures Salz konnte fest aus der Lösung nicht gewonnen werden.

Jodäthylat des Methylpseudothiopyrins.

$C_{13}H_{17}N_2 \cdot SJ.$



Erhitzt man Methylpseudothiopyrin mit einem geringen Überschuss von Jodäthyl während 4—5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100—110° C., so erhält man als Rohrinhalt meist eine rotgefärbte Flüssigkeit, seltener einen teilweise festen Körper. Der Rohrinhalt wird mit wasserfreiem Äther im Überschuss behandelt, wodurch das Jodäthylat meist sofort weiss ausfällt. Sollte der Niederschlag gelb oder braun gefärbt sein, so löst man ihn in wenigen Tropfen wasserfreien Alkohols und fällt nochmals mit wasserfreiem Äther. Dies wiederholt man so oft als nötig, um das Jodäthylat weiss oder doch nur schwach gelb gefärbt zu erhalten; man krystallisiert es aus heissem Wasser um, dem man einige Tropfen schweflige Säure zusetzen kann, um jede Spur von Färbung zu beseitigen. Der Körper schmilzt bei 200° C.; er ist leicht

löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung Nr. 1.

0,2128 gr Substanz ergaben 0,1378 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{17}N_2SJ$:	
$J = 35{,}27\,\%$.	34,99 %.

Jodbestimmung Nr. 2.

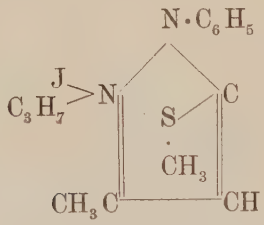
0,2500 gr Substanz ergaben 0,1622 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 35{,}27\,\%$.	35,06 %.

In ganz analoger Weise erhält man das

Jodisopropylat des Methylpseudothiopyrins,

$C_{14}H_{19}N_2SJ$,



indem man das Methylpseudothiopyrin mit einem geringen Überschuss von Isopropyljodid ca. 4—5 Stunden im Rohr auf 100—110° C. erhitzt, mit Äther fällt und den Niederschlag weiter reinigt, wie das Jodäthylat. Auch seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben, wie bei jenem; aus Wasser umkrystallisiert, enthält es 1 Molekül Krystallwasser. Sein Schmelzpunkt liegt wasserfrei bei 187° C.

Krystallwasserbestimmung.

0,2192 gr Substanz ergaben, bei 105° getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0104 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{19}N_2SJ + H_2O$:	
$H_2O = 4{,}59\ \%$.	4,74 %.

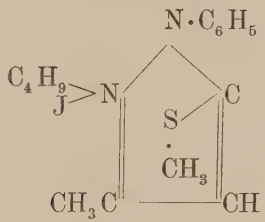
Jodbestimmung.

0,1835 gr Substanz (wasserfrei) ergaben 0,1160 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{19}N_2SJ$:	
$J = 33{,}96\ \%$.	34,16 %.

Jodisobutylat des Methylpseudothiopyrins.

$C_{15}H_{21}N_2SJ$.



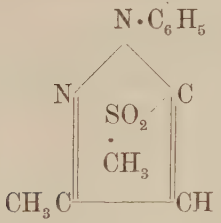
Beim Erhitzen von Isobutyljodid mit Methylpseudothiopyrin auf 100—110° C. während 4—5 Stunden im Einschmelzrohr erhält man nur eine ganz geringe Menge des Jodisobutylates; steigert man die Temperatur auf 150° C., so bleibt das Resultat ein ebenso ungünstiges. Eine bessere Ausbeute erzielt man, indem man das Gemenge von Methylpseudothiopyrin und Isobutyljodid im Schiessrohr während 24 Stunden auf ca. 90° erhitzt. Das Fällen mit Äther und die weitere Reinigung erfolgt genau wie beim Jodäthylat; auch die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Aus Wasser erhält man farblose Krystalle, welche bei 189—191° C. schmelzen.

Eine Analyse konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht ausgeführt werden.

Sulfon des Methylpseudothiopyrins.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Oxythiomethylpyrazol.

$C_{11}H_{12}N_2SO_2$.



Löst man das Methylpseudothiopyrin in Eisessig und bringt einen Überschuss von festem Kaliumpermanganat hinzu, so tritt nach kurzer Zeit heftige Reaktion ein unter starker Selbsterwärmung. Man überlässt den Prozess sich selbst, bis die Reaktion nachgelassen hat. Sodann verdünnt man mit dem 10—20fachen Volumen Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade. Nun lässt man den entstandenen Braunstein möglichst absitzen und filtriert noch heiss, da das entstandene Sulfon aus kaltem, verdünntem Eisessig ziemlich leicht auskrystallisiert; das klare Filtrat engt man ein und lässt es über Nacht stehen; das Sulfon krystallisiert dann in schönen, weissen Nadeln, welche abfiltriert, verschiedene Male mit Wasser gewaschen und schliesslich auf der Tonplatte im Vakuum getrocknet werden. Um eventuell im Braunstein zurückgehaltenes Sulfon zu gewinnen, trocknet man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag und zieht ihn hernach mit Alkohol oder mit Äther aus.

Wenn ein Umkrystallisieren nötig ist, so geschieht das am besten aus heissem Wasser, welchem man Eisessig oder Alkohol zusetzt, bis eben zur Lösung des im heissen Wasser geschmolzenen Sulfons. Der Körper schmilzt bei 89—90° C., ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, verdünntem Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unverdünntem Eisessig, sowie konzentrierter Salzsäure.

Schwefelbestimmung.

0,1556 gr Substanz ergaben 0,1570 gr $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_2SO_2$:	
$S = 13{,}56\,\%$.	$13{,}73\,\%$.

Stickstoffbestimmung.

0,2255 gr Substanz ergaben bei 19° C. unter 743 mm Druck 24,20 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 11{,}86\,\%$.	$12{,}06\,\%$.

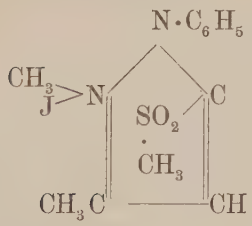
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1897 gr Substanz ergaben 0,3865 gr CO_2 und 0,0923 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 55{,}93\,\%$.	$55{,}56\,\%$.
$H = 5{,}09\,\%$.	$5{,}40\,\%$.

Jodmethylat des Sulfons.

$C_{12}H_{15}N_2SO_2J$.



Auch das Sulfon lässt sich noch mit Jodmethyl vereinigen, indem man 10 gr desselben mit 6 gr Methyljodid während 4—5 Stunden im Einschmelzrohr auf 100 bis 110° C. erhitzt. Den Rohrinhalt löst man in wenig Alkohol und fällt das Jodmethylat mit wasserfreiem Äther aus. Auf diese Weise erhält man den Körper völlig weiss. Am besten krystallisiert man ihn aus

heissem Wasser um; beim Erkalten scheiden sich hübsche, weisse Krystalle aus, welche bei 194° C. schmelzen; sie sind in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

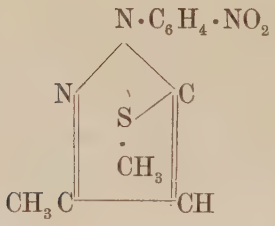
Jodbestimmung.

0,1870 gr Substanz ergaben 0,1157 gr Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{15}N_2SO_2J$:	
$J = 33{,}59\ \%$.	33,42 %.

Nitromethylpseudothiopyrin.

$C_{11}H_{11}N_2S \cdot NO_2$.



Bringt man zu einer Mischung von 3 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und 2 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure Methylpseudothiopyrin in der Kälte, so findet unter Rotfärbung der Flüssigkeit und Erwärmung sofort energische Reaktion statt. Man lässt kurze Zeit stehen und verdünnt dann mit viel Wasser; sogleich scheidet sich eine dunkelgelb bis braun gefärbte feste Masse ab, welche abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Alsdann löst man sie in heissem Alkohol, aus welchem beim Erkalten hellgelbe Krystallblättchen ausfallen; diese schmelzen bei 135 bis 136° C., sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Bezüglich der Stellung, in welche die NO_2-Gruppe tritt, ist, nach dem von Knorr [1] untersuchten Verhalten der Pyrazole beim Nitrieren, anzunehmen, dass die Seitenkette, d. h. das in der 1-Stellung an den Stickstoff gebundene C_6H_5-Radikal nitriert wird.

Stickstoffbestimmung.

0,1339 gr Substanz ergaben bei 23° C. unter 761 mm Druck 20,00 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{11}N_2S \cdot NO_2$:	
$N = 16,86$ %.	16,85 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

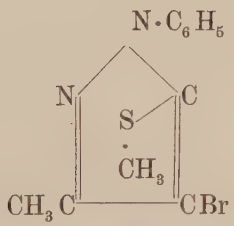
0,2195 gr Substanz ergaben 0,4280 gr CO_2 und 0,0925 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$C = 53,01$ %.	53,18 %.
$H = 4,42$ %.	4,68 %.

Brom-Methylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 4-Brom, 5-Thiomethylpyrazol.

$C_{11}H_{11}N_2SBr$.



Löst man das Methylpseudothiopyrin in Chloroform und bringt zu dieser Lösung so lange Brom zu, bis die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms und überschüssigen Broms ein fester Körper. Dieser wird mit Wasser ver-

[1] Ann. 279, 221.

setzt und kurze Zeit gekocht. Auf dem Boden des Gefässes setzt sich dann ein Öl ab, welches allmählich, rascher beim Reiben mit einem Glasstabe, erstarrt; durch Filtrieren kann dann der Körper von der Flüssigkeit getrennt werden. Erstarrt das Öl nicht, so trennt man dasselbe zweckmässig durch Ausäthern und Abdestillieren des Äthers. Den Rückstand, welcher nun rasch fest wird, krystallisiert man aus Alkohol um und erhält so farblose, durchsichtige, messbare Krystalle von beträchtlicher Grösse. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 52° C.; der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, unlöslich in Wasser. Mit $AgNO_3$ entsteht keine Fällung, was darauf schliessen lässt, dass das Halogen in den Kern getreten ist und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach in die 4-Stellung, analog dem Verhalten der Pyrazole gegen die Halogene, welch' letztere, wie Knorr[1] gezeigt hat, die 4-Stellung bevorzugen.

Brombestimmung.

0,1477 gr Substanz ergaben 0,0977 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{11}N_2SBr$:	
Br = 28,26 %.	28,14 %.

Stickstoffbestimmung.

0,1466 gr Substanz ergaben bei 23° C. unter 771,5 mm Druck 12,80 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,89 %.	9,99 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

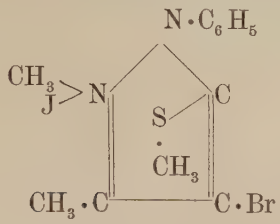
0,1825 gr Substanz ergaben 0,3100 gr CO_2 und 0,0688 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,64 %.	46,32 %.
H = 3,88 %.	4,18 %.

[1] Ann. 279, 227.

Jodmethylat des Brommethylpseudothiopyrins.

$C_{12}H_{14}N_2SBrJ$.



Bringt man zu 10 gr Brommethylpseudothiopyrin 5½ gr Methyljodid, sowie wenige ccm Methylalkohol und erhitzt im Rohr ca. 4—5 Stunden auf 100—110° C., so erhält man als Reaktionsprodukt einen ganz dunkel gefärbten Rohrinhalt; dieser wird nach Verdunsten des Alkohols zunächst öfters mit Äther gewaschen, am besten durch Erhitzen am Rückflusskühler; der Rückstand wird abfiltriert, nochmals mit Äther gewaschen und sodann aus Wasser umkrystallisiert, dem man etwas schweflige Säure zugesetzt hat, um das Jodmethylat möglichst von etwa noch beigemengtem Jod zu befreien, bei dessen Anwesenheit ersteres meist als braunrotes Öl sich abscheidet. Das völlig reine Jodmethylat krystallisiert aus Wasser in schönen, derben Krystallen, welche bei 178—180° C. schmelzen; sie sind in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht löslich, schwerer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,2100 gr Substanz ergaben 0,11582 gr AgJ.

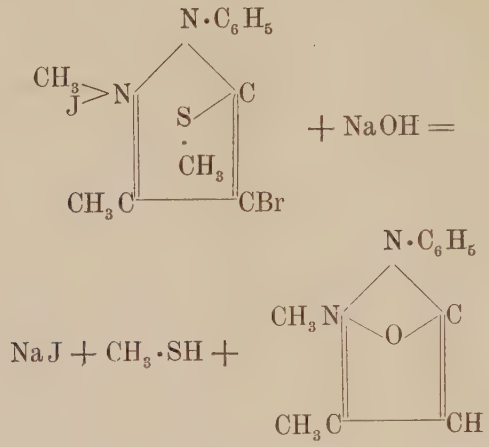
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2SBrJ$:	
J = 29,90 %.	29,81 %.

Gesamthalogenbestimmung.

0,1434 gr Substanz ergaben 0,1384 gr Gesamthalogen.

Berechnet:	Gefunden:
Halogen = 48,71 %.	48,81 %.

Erhitzt man obiges Jodmethylat des Brommethylpseudothiopyrins mit überschüssiger Natronlauge, so macht sich der Geruch nach Merkaptan bemerkbar; es tritt eine Reaktion ein, welche folgendermassen verläuft:



Zur Isolierung des bereits von Knorr[1] dargestellten Bromantipyrins schüttelt man die mit Natronlauge erhitzte Lösung mit Chloroform aus, nach dessen Verdunsten ein weisser Rückstand bleibt, welcher Antipyrinreaktion zeigen muss und dessen Halogengehalt man in der Flamme leicht nachweisen kann. Am besten löst man den Rückstand in heissem Wasser, aus welchem sich beim Erkalten hübsche, weisse Nadeln abscheiden, welche den Schmelzpunkt 117° C. zeigen.

Stickstoffbestimmung.

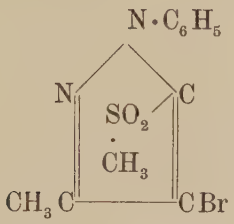
0,0843 gr Substanz ergaben bei 15° C. unter 770 mm Druck 7,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{11}N_2OBr$:	
$N = 10{,}48\,\%$	$10{,}23\,\%$

[1] Ann. 238, 216.

Sulfon des Brommethylpseudothiopyrins.

1-Phenyl, 3-Methyl, 4-Brom, 5-Oxythiomethylpyrazol.



Löst man das Brommethylpseudothiopyrin in Eisessig und bringt Kaliumpermanganat im Überschuss zu und verfährt weiter, wie bei der Darstellung des Sulfons vom Methylpseudothiopyrin beschrieben ist, so erhält man als Reaktionsprodukt das angegebene Sulfon. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in schönen, weissen Blättchen, welche bei 150—151° C. schmelzen; sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

Brombestimmung.

0,2014 gr Substanz ergaben 0,1200 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{11}N_2SO_2Br$:	
Br = 25,39 %	25,35 %

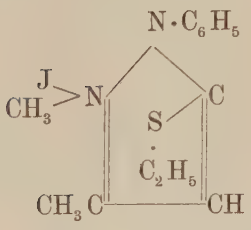
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1910 gr Substanz ergaben 0,2936 gr CO_2 und 0,0672 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,90 %	41,92 %
H = 3,49 %	3,90 %

Jodäthylat des Thiopyrins.

$C_{13}H_{17}N_2SJ.$



Dieses Jodäthylat des Thiopyrins erhält man, wenn man die alkoholische Lösung des Thiopyrins mit Äthyljodid in geringem Überschusse versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; das Verhältnis ist 10 gr Thiopyrin zu 8 gr Jodäthyl. Man destilliert nachher den Alkohol ab und krystallisiert den Rückstand aus heissem Wasser um, nachdem man ihn mehrere Male mit Äther gewaschen hat. Das Jodatom tritt in die 2-Stellung, das C_2H_5-Radikal in die 5-Stellung an S.

Aus Wasser erhält man farblose, durchsichtige Krystalle, welche auf dem Filter mit Äther gewaschen und auf der Tonplatte im Vakuum getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157—159° C.; sie sind löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

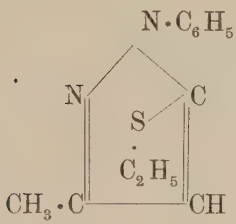
0,2452 gr Substanz ergaben 0,1594 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{17}N_2SJ$:	
J = 35,28 %	35,13 %

Äthylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Thioäthylpyrazol.

$C_{12}H_{14}N_2S$.



Destilliert man obiges Jodäthylat des Thiopyrins zuerst bei gewöhnlichem Druck vorsichtig, bis alles geschmolzen ist und die im Laufe der Reaktion dunkel gewordene Flüssigkeit sich wieder geklärt hat, so erhält man in der Vorlage ein farbloses Destillat, das der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Die Hauptmenge geht bei 50—60° C. über und besteht fast ausschliesslich aus CH_3J; ein geringer Teil geht bei 60 bis 70° C. über und besteht vorwiegend aus C_2H_5J. Destilliert man nun die oben erhaltene geklärte Flüssigkeit im Vakuum, so geht bei 20 mm Druck und 170—180° C. (Hauptmenge bei 176° C.) ein farbloses Öl über, welches ein Gemisch von vorwiegend Äthylpseudothiopyrin mit Methylpseudothiopyrin darstellt. Diese beiden Pseudothiopyrine sind von einander nicht zu trennen, da sie beide flüssig sind und ihre Siedepunkte nahezu zusammenfallen. Destilliert man dieses Öl bei gewöhnlichem Druck, so geht es ohne nennenswerte Zersetzung bei 308—310° C. über.

Nur das schon einmal im Vakuum destillierte Pseudothiopyrin erleidet — bei gewöhnlichem Druck destilliert — so gut wie keine Zersetzung, während beim Destillieren des Jodäthylates unter diesen Bedingungen eine ziemliche Zersetzung eintritt.

Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Bei der Analyse gab sie fast genau auf die Äthylverbindung stimmende Zahlen.

Stickstoffbestimmung.

0,1618 gr Substanz ergaben bei 15° C. unter 759,5 mm Druck 18 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2S$:	
N = 12,84 %.	13,01 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

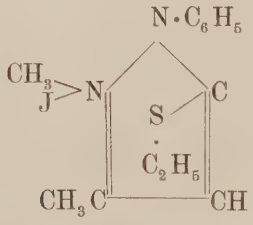
0,2017 gr Substanz ergaben 0,4862 gr CO_2 und 0,1210 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,05 %.	65,74 %.
H = 6,42 %.	6,66 %.

Um sicher festzustellen, ob die Verbindung ein Gemisch vorstellt, wurde ihr Jodmethylat, wie folgt, dargestellt.

Jodmethylat des Äthylpseudothiopyrins.

$C_{13}H_{17}N_2SJ.$



Erhitzt man 10 gr Äthylpseudothiopyrin mit ca. 7 gr Jodmethyl im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf

ca. 105° C., so erhält man als Rohrinhalt eine rötlich gefärbte, beim Abkühlen erstarrende Masse. Man löst sie in wenigen Tropfen Alkohol und fällt mit wasserfreiem Äther; auf diese Weise erhält man den Körper sofort schön weiss; man filtriert ihn, wäscht ihn mit Äther nach und krystallisiert ihn aus Wasser um. Sein Schmelzpunkt liegt bei 173—175° C. und nicht, wie man in Übereinstimmung mit dem Jodäthylat des Thiopyrins erwarten sollte, bei 157—159° C. Dennoch entspricht der Jodgehalt genau der zu Grunde liegenden Formel. Die Thatsache, dass die Schmelzpunkte der zwei an und für sich identischen Körper nicht übereinstimmen, lässt sich erklären, wenn wir das Verhalten des Jodäthylates vom Thiopyrin beim Destillieren in Betracht ziehen, das uns gezeigt hat, dass neben dem gewünschten Äthylpseudothiopyrin auch Spuren der Methylverbindung entstehen und folglich bei der Anlagerung von Jodmethyl auch Spuren vom Jodmethylat des Methylpseudothiopyrins, welche jedoch so gering sind, dass sie die Analyse nicht weiter beeinträchtigen.

Jodbestimmung I.

0,1796 gr Substanz ergaben 0,1176 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,28 %.	35,38 %.

Jodbestimmung II.

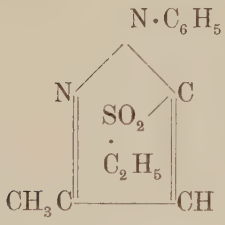
0,7446 gr Substanz ergaben 0,4883 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J = 35,28 %.	35,43 %.

Sulfon des Äthylpseudothiopyrins.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Oxythioäthylpyrazol.

$C_{12}H_{14}N_2SO_2$.



Löst man das Äthylpseudothiopyrin in Eisessig, bringt Kaliumpermanganat im Überschuss zu und verfährt weiter nach der bei der Darstellung vom Sulfon des Methylpseudothiopyrins angegebenen Methode, so erhält man als Reaktionsprodukt das gesuchte Sulfon. Man krystallisiert dasselbe aus heissem Wasser um, dem man Eisessig oder Alkohol zusetzt bis eben zur Lösung des im heissen Wasser geschmolzenen Sulfons; dieses krystallisiert dann in hübschen, farblosen, schillernden Blättchen vom Schmelzpunkte 61—64° C., es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heisser verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kalter verdünnter Essigsäure.

Die Analysen zeigten, dass dieser Verbindung wahrscheinlich noch etwas des Methylsulfons anhaftet.

Kohlenwasserstoffbestimmung I.

0,1863 gr Substanz ergaben 0,3901 gr CO_2 und 0,0917 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{12}H_{14}N_2SO_2$:	
C = 57,60 %.	57,10 %.
H = 5,60 %.	5,46 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung II.

0,2020 gr Substanz ergaben 0,4238 gr CO_2 und 0,0986 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,60 %.	57,22 %.
H = 5,60 %.	5,42 %.

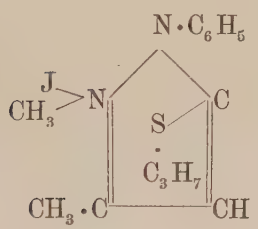
Stickstoffbestimmung.

0,2350 gr Substanz ergaben unter 756 mm Druck bei 17° C. 23 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,20 %.	11,29 %.

Jodisopropylat des Thiopyrins.

$C_{14}H_{19}N_2SJ + H_2O$.



Zu einer alkoholischen Lösung von 10 gr Thiopyrin bringt man 9 gr Isopropyljodid und erhitzt eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler; nach dem Erkalten fällt man das entstandene Jodisopropylat des Thiopyrins aus der intensiv rot gefärbten Lösung am besten mit wasserfreiem Äther, unter fortwährendem Umrühren; man erhält so den gewünschten Körper sofort völlig weiss; nach dem Absitzen filtriert man und wäscht auf dem Filter mit Äther nach; zum Umkrystallisieren löst man den Körper in ziemlich viel

heissem Wasser und lässt langsam erkalten. Man erhält so leicht grössere Krystalle, welche ein Molekül Wasser enthalten; wasserfrei schmelzen dieselben bei 170—172° C., sie sind löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

0,2862 gr Substanz (wasserfrei) ergaben 0,1782 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 33,95 %.	33,65 %.

Wasserbestimmung.

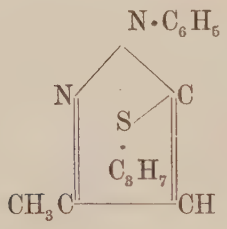
0,2548 gr Substanz ergaben nach Trocknen bei 105° C. 0,2436 gr wasserfreie Substanz, also Abnahme um 0,0112, was 1 Mol. H_2O auf 1 Mol. Substanz entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 4,59 %.	4,39 %.

Isopropylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Thioisopropylpyrazol.

$C_{13}H_{16}N_2S$.



Destilliert man das oben erhaltene Jodisopropylat des Thiopyrins zuerst bei gewöhnlichem Druck vorsichtig, bis die ganze Substanz geschmolzen ist und sich die im Laufe

des Prozesses dunkel färbende Flüssigkeit wieder ein wenig klärt, so geht während dieser Zeit eine farblose Flüssigkeit über, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wurde; die Hauptmenge dieser Flüssigkeit ging bei 44—52° C. über und war fast ausschliesslich CH_3J. Nur ganz geringe Spuren gingen höher über, nämlich bei 80—90° C.; dies waren Spuren von Isopropyljodid.

Destilliert man nun die oben zurückbehaltene teilweise geklärte Flüssigkeit im Vakuum, so geht bei 176° C. unter 16 mm Druck ein völlig farbloses Öl über, welches das gewünschte Isopropylpseudothiopyrin vorstellt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann man den schon flüssigen Körper ohne nennenswerte Zersetzung destillieren und zwar geht er dann bei 309—310° C. über. Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2015 gr Substanz ergaben 0,4979 gr CO_2 und 0,1296 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 67,24 %.	67,39 %.
H = 6,89 %.	7,14 %.

Stickstoffbestimmung.

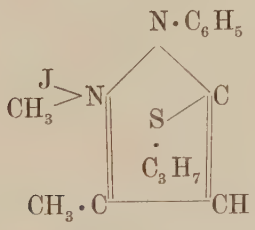
0,1618 gr Substanz ergaben bei 13° C. unter 756 mm Druck 16,6 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,07 %.	12,35 %.

Um festzustellen, ob die Spuren des dem Isopropylkörper beigemengten Methylkörpers bei der weiteren Verarbeitung irgendwie in Betracht kommen, wurde ein Jodmethylat der Verbindung dargestellt.

Jodmethylat des Isopropylpseudothiopyrins.

$C_{14}H_{19}N_2SJ + H_2O$.



Lagert man an das Isopropylpseudothiopyrin Jodmethyl an, indem man 10 gr des Pseudokörpers mit 6½ gr Jodmethyl im Einschmelzrohr ca. 4—5 Stunden lang auf 110° C. erhitzt, so erhält man einen Körper, der wasserfrei bei 170—171° C. schmilzt; aus Wasser umkrystallisiert enthält er 1 Molekül Krystallwasser. Der Körper ist identisch mit dem Jodisopropylat des Thiopyrins.

Wasserbestimmung.

0,3746 gr Substanz ergaben, bei 105° C. getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0161 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{19}N_2SJ + H_2O$:	
$H_2O = 4{,}59$ %	4,29 %

Jodbestimmung I.

0,2879 gr wasserfreie Substanz ergaben 0,1815 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{19}N_2SJ$:	
$J = 33{,}96$ %	34,07 %

Jodbestimmung II.

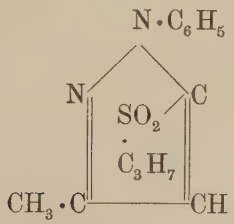
0,3384 gr wasserfreie Substanz ergaben 0,2138 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
$J = 33{,}96$ %	34,14 %

Sulfon des Isopropylpseudothiopyrins.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Oxythioisopropylpyrazol.

$C_{13}H_{16}N_2SO_2$.



Löst man das Isopropylpseudothiopyrin in Eisessig, gibt Kaliumpermanganat im Überschuss zu und behandelt das Reaktionsgemisch nach der bei der Darstellung des Sulfons vom Methylpseudothiopyrin angegebenen Methode, so erhält man das Sulfon. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisiert, dem man Eisessig oder Alkohol bis eben zur Lösung des im heissen Wasser geschmolzenen Sulfons zusetzt. Beim langsamen Erkalten erhält man prächtige weisse Nadeln, welche bei 82—84° C. schmelzen. Löslich ist der Körper in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heisser Essigsäure, unlöslich in Wasser, in kalter Essigsäure schwer löslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung I.

0,0792 gr Substanz ergaben 0,1726 gr CO_2 und 0,0420 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{16}N_2SO_2$:	
C = 59,09 %.	59,43 %.
H = 6,06 %.	5,89 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung II.

0,1875 gr Substanz ergaben 0,4086 gr CO_2 und 0,1032 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,09 %.	59,43 %.
H = 6,06 %.	6,11 %.

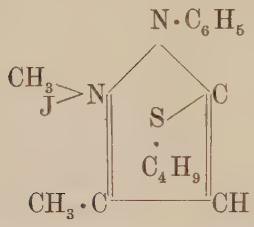
Stickstoffbestimmung.

0,0946 gr Substanz ergaben unter 770 mm Druck bei 20° C. 9,00 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,60 %.	11,03 %.

Jodisobutylat des Thiopyrins.

$C_{15}H_{21}N_2SJ.$



Zu einer alkoholischen Lösung von 10 gr Thiopyrin bringt man 9½ gr Isobutyljodid und erhitzt ½ Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler; nach dem Erkalten fällt man das entstandene Jodisobutylat des Thiopyrins mit wasserfreiem Äther, wodurch man den Körper sofort völlig weiss erhält. Nach dem Absitzen filtriert man und wäscht mit Äther nach. Zum Umkrystallisieren löst man den Körper in heissem Wasser und lässt langsam erkalten. Man erhält so schöne weisse Krystalle ohne Krystallwasser; diese schmelzen bei 116—118° C., sind löslich in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

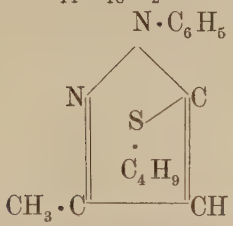
0,5080 gr Substanz ergaben 0,3074 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
J = 32,73 %.	32,70 %.

Isobutylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Thioisobutylpyrazol.

$C_{14}H_{18}N_2S$.



Destilliert man das oben erhaltene Jodisobutylat des Thiopyrins zuerst bei gewöhnlichem Druck vorsichtig, bis die ganze Substanz geschmolzen ist und sich die im Laufe des Prozesses dunkel färbende Flüssigkeit wieder ein wenig klärt, so geht während dieser Zeit eine farblose Flüssigkeit über, welche der fraktionierten Destillation unterworfen wird. Hierbei geht die Hauptmenge der Flüssigkeit bei 42—50° C. über; sie besteht aus Methyljodid. Nur ganz geringe Spuren gehen bei einer Temperatur von mehr als 100° C. über; es sind dies Spuren von Isobutyljodid.

Destilliert man nun die oben zurückbehaltene teilweise geklärte Flüssigkeit im Vakuum, so geht unter 9 mm Druck bei 168—175° C. ein völlig farbloses Öl über, welches das gewünschte Isobutylpseudothiopyrin vorstellt. Auch bei gewöhnlichem Druck kann man den schon im Vakuum destillierten Körper ohne nennenswerte Zersetzung destillieren und zwar geht er dann bei 313 bis 314° C. über. Löslich ist der Körper in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,2865 gr Substanz ergaben bei 13° C. unter 778 mm Druck 27,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{18}N_2S$:	
N = 11,38 %.	11,46 %.

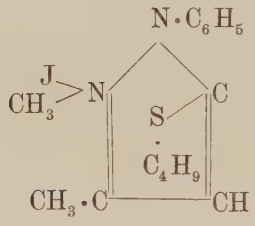
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2337 gr Substanz ergaben 0,5846 gr CO_2 und 0,1529 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,29 %.	68,22 %.
H = 7,31 %.	7,27 %.

Jodmethylat des Isobutylpseudothiopyrins.

$C_{15}H_{21}N_2SJ$.



Erhitzt man Isobutylpseudothiopyrin mit einem geringen Überschusse von Methyljodid im Einschmelzrohr während 4—5 Stunden auf 100—110° C. und versetzt hernach den Rohrinhalt mit viel wasserfreiem Äther, so scheidet sich das gesuchte Jodmethylat aus. Man krystallisiert es aus Wasser um und erhält so farblose derbe Krystalle, welche den Schmelzpunkt 116—118° C. zeigen und folglich mit dem Jodisobutylat des Thiopyrins identisch sind.

Jodbestimmung.

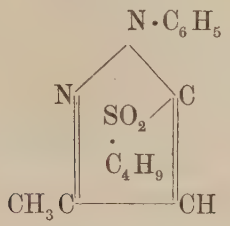
0,2658 gr Substanz ergaben 0,1625 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{21}N_2SJ$:	
J = 32,73 %.	33,03 %.

Sulfon vom Isobutylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Oxythioisobutylpyrazol.

$C_{14}H_{18}N_2SO_2$.



Löst man das Isobutylpseudothiopyrin in Eisessig, gibt Kaliumpermanganat im Überschuss zu und behandelt das Reaktionsprodukt genau nach der bei der Darstellung des Sulfons vom Methylpseudothiopyrin angegebenen Methode, so erhält man das angegebene Sulfon. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisiert, dem man Eisessig oder Alkohol zusetzt bis eben zur Lösung des im heissen Wasser geschmolzenen Sulfons. Beim langsamen Erkalten krystallisiert der Körper in langen weissen Nadeln, welche bei 74—76° C. schmelzen.

Das Sulfon ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heisser verdünnter Essigsäure, schwer löslich in kalter verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1880 gr Substanz ergaben 0,4181 gr CO_2 und 0,1111 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,43 %.	60,64 %.
H = 6,47 %.	6,56 %.

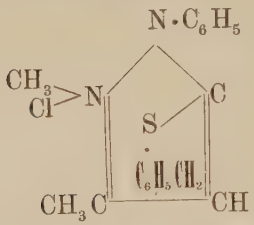
Stickstoffbestimmung.

0,1124 gr Substanz ergaben unter 773 mm Druck bei 17° C. 9,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,07 %.	9,98 %.

Chlorbenzylat des Thiopyrins.

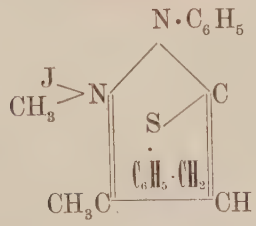
$C_{18}H_{19}N_2SCl.$



Zu 10 gr Thiopyrin bringt man $6^1/_2$ gr Benzylchlorid und erhitzt ca. 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 105° C.; es bildet sich eine dicke hellgelbe Flüssigkeit, die zur Entfernung des überschüssigen Benzylchlorides in Wasser gegossen und mit Äther ausgezogen wird. Man lässt die Mischung so lange stehen, bis die milchige Trübung des Wassers vollständig verschwunden ist, so dass beide Schichten ganz klar erscheinen. Im Äther bleibt das überschüssige Benzylchlorid gelöst, im Wasser das in Äther unlösliche Chlorbenzylat. Diese wässrige Lösung dampft man auf dem Wasserbade möglichst ein und erhält so ein dickes gelbes Öl, welches ein noch wasserhaltiges Chlorbenzylat, das sich krystallinisch nicht erhalten lässt, darstellt, da sich dasselbe mit Jodkaliumlösung in ein krystallisiertes Jodbenzylat umsetzt.

Jodbenzylat des Thiopyrins.

$C_{18}H_{19}N_2SJ.$



Löst man das oben erhaltene syrupartige Chlorbenzylat in ein wenig mehr Wasser und versetzt diese

Lösung mit überschüssiger Jodkaliumlösung, so scheidet sich sofort eine weisse Krystallmasse aus, so dass die ganze Lösung beinahe zu einem Brei erstarrt; man filtriert ab und wäscht mit Jodkalium haltigem Wasser öfters nach, sodann mit Äther und krystallisiert zuletzt aus heissem Wasser um. Man erhält so prächtige weisse Nadeln, welche bei 174—175° C. schmelzen.

Der Körper ist leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Äther.

Jodbestimmung.

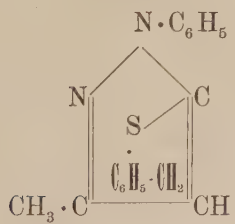
0,2270 gr Substanz ergaben 0,1261 gr Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
(für $C_{18}H_{19}N_2SJ$)	
$J = 30{,}09$ %	30,01 %

Benzylpseudothiopyrin.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Thiobenzylpyrazol.

$C_{17}H_{16}N_2S$.



Destilliert man das oben erhaltene Jodbenzylat des Thiopyrins im Vakuum, indem man genau nach der bei der Darstellung des Methylpseudothiopyrins angegebenen Methode verfährt, so erhält man das Benzylpseudothiopyrin. Bei diesem Versuche ist vor allem darauf zu sehen, dass ein gutes Vakuum vorhanden ist, da bei höherem Druck sehr leicht Zersetzung eintritt. Eine

Destillation bei gewöhnlichem Druck ist infolgedessen völlig ausgeschlossen. Das Benzylpseudothiopyrin geht unter 20 mm Druck bei 240—250° C. (Hauptmenge bei 246° C.) über als völlig farbloses Öl, welches in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist, dagegen unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1324 gr Substanz ergaben bei 25° C. unter 772 mm Druck 10,44 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 10,00 %.	10,44 %.

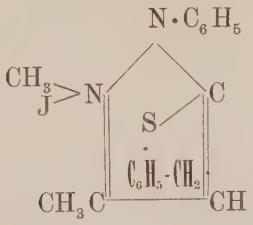
Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2573 gr Substanz ergaben 0,1391 gr H_2O und 0,6853 gr CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,86 %.	72,64 %.
H = 5,71 %.	6,00 %.

Jodmethylat des Benzylpseudothiopyrins.

$C_{18}H_{19}N_2SJ.$



Bringt man zu 10 gr Benzylpseudothiopyrin 5½ gr Jodmethyl und erhitzt dieses Gemisch im Rohr ca. 4—5 Stunden lang auf 100—110° C., so erhält man das Jodmethylat als festen Rohrinhalt meist fast ganz weiss. Zur völligen Reinigung krystallisiert man den mit Äther gewaschenen Rohrinhalt aus heissem Wasser um, aus

welchem der Körper in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert. Er schmilzt bei ca. 175° C., ist folglich identisch mit dem Jodbenzylat des Thiopyrins.

Jodbestimmung.

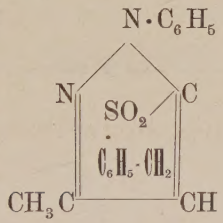
0,2690 gr Substanz ergaben 0,1507 gr Ag J.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18} H_{19} N_2 SJ$:	
J = 30,09 %.	30,26 %.

Sulfon des Benzylpseudothiopyrins.

1-Phenyl, 3-Methyl, 5-Oxythiobenzylpyrazol.

$C_{17} H_{16} N_2 SO_2$.



Löst man das Benzylpseudothiopyrin in Eisessig, gibt Kaliumpermanganat im Überschuss zu und verfährt dann ganz nach der bei der Darstellung des Sulfons vom Methylpseudothiopyrin angegebenen Methode, so erhält man als Endprodukt das Sulfon des Benzylpseudothiopyrins. Dasselbe wird aus heissem Wasser umkrystallisiert, dem man Eisessig oder Alkohol zusetzt bis eben zur Lösung des Sulfons. Nach längerer Zeit krystallisiert das Sulfon in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 91—93° C.; es ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heisser, verdünnter Essigsäure, schwer löslich in kalter, verdünnter Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung.

0,1216 gr Substanz ergaben bei 13° C. unter 780 mm Druck 9 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,97 %.	8,99 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1919 gr Substanz ergaben 0,4609 gr CO_2 und 0,0921 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 65,38 %.	65,50 %.
H = 5,12 %.	5,33 %.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.